

5

PURIFICATION D'UN MELANGE H₂/CO PAR CATALYSE DES IMPURETES

10 L'invention porte sur un procédé de purification de mélanges gazeux contenant principalement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, couramment appelés mélanges H₂/CO, et contenant éventuellement du méthane (CH₄), lesquels sont éventuellement pollués par diverses impuretés à éliminer, en particulier de l'oxygène et/ou des hydrocarbures insaturés et/ou des NOx.

15 Les mélanges gazeux H₂/CO peuvent être obtenus de plusieurs manières, notamment :

- par reformage à la vapeur ou au CO₂, par oxydation partielle,
- par des procédés mixtes, tel que le procédé ATR (Auto Thermal Reforming = reformage auto-thermique) qui est une combinaison du reformage à la vapeur et de l'oxydation partielle, à partir de gaz, tels que le méthane ou l'éthane, ou
- 20 - par gazéification du charbon ou récupérés comme gaz résiduaux en aval d'unités de fabrication d'acétylène.

La proportion de CO dans ces mélanges H₂/CO varie selon les conditions opératoires typiquement entre environ 5 et 50 % en volume. De plus, outre l'hydrogène et le CO, les composés CH₄, CO₂ et H₂O font souvent partie du mélange et ce, en proportions variables.

25 Actuellement, il existe plusieurs possibilités permettant de valoriser les mélanges H₂/CO, à savoir notamment en fabriquant :

- de l'hydrogène pur qui a de multiples applications,
- du CO pur qui intervient notamment dans la synthèse de l'acide acétique et du phosgène qui est un intermédiaire de réaction dans la fabrication des polycarbonates, ou
- 30 - de l'oxo-gaz qui est un mélange H₂/CO purifié enrichi en CO (> 45 % en volume) utilisable dans la synthèse du butanol par exemple.

La réactivité des mélanges H₂/CO est bien connue.

Ainsi, la synthèse de Fisher-Tropsch est utilisée depuis des années pour obtenir des hydrocarbures selon le mécanisme réactionnel (I) suivant :



5 Une variante porte sur la formation de méthane, dite méthanation, comme décrit par G. A. Mills et col, Catalysis Review, vol. 8, N° 2, 1973, p. 159 à 210, se traduisant par la réaction (II) suivante :

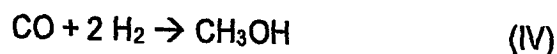


Par ailleurs, le monoxyde de carbone peut aussi se décomposer suivant la réaction (III) de Boudouard suivante :



De façon générale, de nombreux métaux peuvent servir à catalyser la formation d'hydrocarbures à partir de CO et H₂. On peut citer par exemple les métaux suivants : Ru, Ir, Rh, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd ou Ag, comme expliqué par F. Fisher, H. Tropsch et P. Diltthey, Brennst.-Chem, vol. 6, 1925, p. 265.

La réaction de formation du méthanol est aussi réalisée sur de nombreux métaux, dont le cuivre :



En outre, on peut aussi être amené à purifier les mélanges H₂/CO pour les besoins de leur utilisation aval, grâce à des réactions spécifiques qui peuvent être réalisées au moyen de catalyseurs spécifiques de telle ou telle impureté.

Parmi les impuretés les plus courantes à éliminer se trouvent O₂, les NO_x et les hydrocarbures insaturés, particulièrement l'éthylène.

On rencontre aussi dans les mélanges H₂/CO des poisons de catalyseurs, tels le mercure (Hg), l'arsenic (AsH₃), le soufre (H₂S, thiols, thio-éthers), les composés halogénés (HBr, HCl, halogénures organiques), le fer carbonyles Fe(CO)₅ et le nickel carbonyle Ni(CO)₄, qu'il est aussi souhaitable d'éliminer.

D'autres poisons de catalyseur peuvent aussi être rencontrés, tels que l'antimoine, étain, bismuth, sélénium, tellure et germanium, dont la présence est fonction de la matière première carbonée utilisée.

De façon générale, l'élimination d'impuretés d'un gaz peut être réalisée par adsorption, par catalyse ou par tout traitement chimique approprié.

Ainsi, les impuretés H_2O et CO_2 peuvent être éliminés d'un flux gazeux sur des adsorbants, tels que l'alumine activée ou la zéolithe, alors que les impuretés de type O_2 peuvent être réduites sous forme d'eau et les éthyléniques peuvent être hydrogénés en alcanes.

De même, les composés halogénés, le mercure ou le soufre présents dans un gaz peuvent être éliminés par adsorption sur des adsorbants spécifiques, par exemple des charbons actifs traités chimiquement.

En outre, certains composés, comme par exemple les halogénures organiques, peuvent être décomposés en composés organiques et en composés minéraux halogénés, ceci en vue de faciliter leur élimination subséquente par adsorption, catalyse ou autre.

En pratique, l'ordre d'élimination des polluants présents dans un gaz a de l'importance.

Ainsi, on comprend aisément que les "poisons" de catalyseurs doivent être éliminés en amont du ou des catalyseurs qu'ils sont susceptibles de dénaturer.

De même, certains produits résultants de réactions catalytiques doivent être éliminés en aval, en particulier par adsorption. C'est le cas par exemple des composés H_2O et CO_2 issus de réactions catalytiques effectuées en présence de O_2 ou des produits issus des réactions d'hydrogénolyse des halogénures organiques (HCl , HBr) qui doivent être adsorbés avant d'arriver sur le catalyseur d'hydrogénation pour lequel ils constituent un poison.

De même, sur une zéolithe, l'adsorption de l'eau doit être effectuée avant celle du CO_2 car l'eau est un poison pour cet adsorbant.

L'adsorption et la catalyse peuvent aussi opérées de manière alternative ou simultanée. Par exemple, l'éthylène peut être converti catalytiquement en éthane ou être adsorbé sur un adsorbant zéolitique, ou les deux conjointement.

En résumé, un problème récurrent qui se pose, au plan industriel, est de mettre le gaz à purifier en contact avec une série de produits adsorbants ou catalytiques, dans un ordre précis et tel que les poisons d'un produit seront éliminés en amont de celui-ci, sachant que les réactions ayant lieu en amont peuvent générer elles-mêmes d'autres poisons non contenus dans le gaz à traiter.

Par ailleurs, les réactions catalytiques servant à éliminer les impuretés ne doivent pas conduire à faire réagir le mélange gazeux H_2/CO à purifier. Il en va de même pour les adsorbants utilisés, en particulier pendant leur régénération à température haute.

5 Ainsi, les catalyseurs d'hydrogénation de l'éthylène qui sont communément à base de platine déposé sur alumine conduisent à une réaction de Fisher-Tropsch (réaction (I) ci-avant), avec formation d'hydrocarbures, notamment d'éthylène qui peut se retrouver plus concentrée en sortie de réaction qu'à l'entrée, c'est-à-dire dans le gaz avant réaction.

De même, certains catalyseurs d'oxydation conduisent à la formation de méthanol qu'il faudra alors éliminer en aval du lit catalytique.

10 En d'autres termes, ces réactions supplémentaires ont pour conséquence de générer des produits de réaction additionnels, non présents dans le gaz de départ à purifier, qui doivent être éliminés par adsorption en aval et ce, en plus des polluants quasi-inévitables qui se trouvent dans le gaz de départ.

15 Par ailleurs, certains adsorbants travaillent à charge perdue, c'est-à-dire sans régénération, alors que d'autres peuvent être régénérés en cycle TSA (Temperature Swing Adsorption = adsorption avec variation de température).

Or, pendant l'étape de régénération d'un procédé TSA, le gaz de régénération peut contenir lui aussi des composés susceptibles de réagir chimiquement sous l'influence de la température et du pouvoir catalytique de l'adsorbant (réaction (I) de Fisher-Tropsch et 20 réaction (III) de Boudouard sus-décrites).

Toutefois, l'élimination de certains poisons de catalyseurs est souvent mal contrôlée au plan industriel et certains composés halogénés légers sont mal arrêtés sur les adsorbants classiques, ce qui oblige à des dimensionnements considérables des lits pour tenter de pallier à ces problèmes, rendant par, là même, le procédé économiquement peu viable.

25 De façon générale, le problème qui se pose au plan industriel relève à la fois du nombre et de la nature des opérations d'adsorption et de catalyse à opérer, mais aussi et surtout du choix de l'ordre particulier de parcours du flux H_2/CO à purifier et ce, de manière à pouvoir produire et récupérer un flux de H_2/CO débarrassé de la plupart des impuretés qu'il contient, tout en évitant des réactions non désirées des composés H_2 et CO , notamment lors 30 de la ou des étapes de catalyse servant à éliminer les impuretés contenues dans le mélange H_2/CO ou de la ou des étapes de régénération des adsorbants fonctionnant suivant le

principe du TSA, tout en évitant ou minimisant la formation d'espèces chimiques supplémentaires non présentes dans le gaz d'alimentation de départ.

De là, le but premier de l'invention est d'améliorer les procédés de purification de mélanges H_2/CO de l'art antérieur en proposant un procédé efficace destiné à purifier un
5 mélange H_2/CO des impuretés oxygène et hydrocarbures insaturés qu'il contient, en évitant ou minimisant les réactions de type Fisher-Tropsch, Boudouard, formation de méthanol,... de sorte d'éviter ou minimiser la transformation ou conversion de H_2 et CO en composés indésirables, néfastes ou difficiles à éliminer, tel que le méthanol par exemple, c'est-à-dire de composés susceptibles de dégrader les adsorbants ou catalyseurs situés en aval ou
10 susceptible de poser des problèmes ultérieurs lors de l'utilisation du mélange H_2/CO .

La solution de l'invention est alors un procédé de purification d'un flux de gaz contenant au moins de l'hydrogène (H_2), du monoxyde de carbone (CO), au moins un métal carbonyle et au moins une impureté choisie parmi l'oxygène (O_2) et les hydrocarbures insaturés, dans lequel :

15 (a) on met en contact le flux gazeux avec un premier lit de catalyse (12) comprenant au moins un catalyseur contenant du cuivre pour convertir, à une température comprise entre $100^\circ C$ et $200^\circ C$ et à une pression d'au moins 10 bars, au moins une partie de l'oxygène et/ou au moins un hydrocarbure insaturé présent dans le flux de gaz en un ou plusieurs produits de catalyse, et

20 (e) on met en contact ledit flux gazeux avec un deuxième lit d'adsorption (9) pour adsorber au moins un métal carbonyle.

La gamme de température de fonctionnement du réacteur est très importante dans la solution de l'invention car elle est le résultat d'un compromis entre la bonne conversion de l'oxygène et du ou des hydrocarbures insaturés présents, et la formation limitée de produits
25 secondaires, tels que méthanol et/ou hydrocarbures.

Les produits de catalyse sont, d'une part, des hydrocarbures saturés, en particulier des alcanes et, d'autre part, de l'eau et/ou du CO_2 .

Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

30 - le flux de gaz contient au moins de l'hydrogène (H_2), du monoxyde de carbone (CO) et du méthane (CH_4).

- la température est comprise entre 120°C et 180°C.
- la pression comprise entre 10 et 80 bars, de préférence de l'ordre de 20 à 50 bars.
- la vitesse volumique horaire (i.e. *Gas Hourly Space Velocity*) est comprise entre 1000 et 10 000 Nm³/h/m³, de préférence entre 2000 et 6000 Nm³/h/m³.

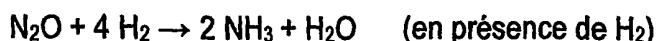
5 - le flux gazeux contient, en outre, un ou plusieurs composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-chloré, et (b) on met en contact le flux gazeux avec un deuxième lit de catalyse pour convertir au moins une partie des composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-chlorés en composés organiques et en composés minéraux polaires, et (c) on met en contact le flux gazeux avec un troisième lit d'adsorption pour
10 adsorber au moins une partie des composés minéraux produits à l'étape (b). Les composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-chlorés sont par exemple des composés du type CH₃Cl, CH₂Cl₂, CCl₄, CHCl₃, CH₃NH₂, CH₃NHCH₃, CH₃SH, CH₃SCH₃... Par ailleurs, les composés organiques saturés produits à l'étape (b) sont par exemples des alcanes, alors que les composés minéraux polaires produits sont des composés du type HCl, HBr, H₂S,
15 NH₃...

- le flux gazeux contient, en outre, des impuretés HCN et/ou au moins un composé d'un élément choisi dans le groupe formé par le mercure, le soufre, le chlore, l'arsenic, le sélénium, le brome et le germanium, et (d) on met en contact ledit flux gazeux avec un premier lit d'adsorption pour adsorber au moins une partie des impuretés HCN et/ou ledit
20 composé d'un élément choisi dans le groupe formé par le mercure, le soufre, le chlore, l'arsenic, le sélénium, le brome et le germanium. Ce lit pourra être la succession de plusieurs produits différents. De préférence, ce lit est placé en amont du ou des lits de catalyse 12 et/ou des lits 10 et 11 afin de le ou les protéger (voir figure 1).

- le flux gazeux contient, en outre, au moins un métal carbonyle, et (e) on met en
25 contact ledit flux gazeux avec un deuxième lit d'adsorption pour adsorber au moins un métal carbonyle, tels des carbonyles de fer, nickel, chrome et cobalt, en particulier des carbonyles de fer, voire de nickel.

- le flux gazeux contient, en outre, au moins un oxyde d'azote (NO_x), et (f) on met en contact ledit flux gazeux avec un troisième lit de catalyse pour convertir au moins un oxyde
30 d'azote présent dans le flux de gaz, notamment en NH₃ qui sera arrêté en aval.

Les NOx peuvent être décomposés suivant plusieurs réactions, par exemple pour N₂O :



Selon le cas, les étapes (a) et (f) peuvent être distinctes, c'est-à-dire mises en œuvre de façon dissociée au moyen de catalyseurs différents, ou confondues, c'est-à-dire mises en œuvre simultanément avec un même catalyseur.

- à l'étape (d), le premier lit d'adsorption contient au moins un matériau choisi parmi les charbons actifs imprégnés ou non, les alumines activées, imprégnées ou non, et leurs combinaisons ou mélanges, de préférence un charbon actif chargé en iodure de potassium et/ou au sulfure de sodium et/ou au soufre élémentaire.

- à l'étape (b), le deuxième lit de catalyse contient un oxyde cuivre déposé sur un support, de préférence le support est un oxyde de zinc. Dans certains cas, l'étape (b) peut être confondue avec les étapes (a) et/ou (f).

- à l'étape (c), le troisième lit d'adsorption contient au moins une alumine activée ou un charbon actif.

- à l'étape (a), le premier lit de catalyse comprend des particules de catalyseur au cuivre déposé sur un support, de préférence un support de type alumine, silice ou oxyde de zinc.

- à l'étape (f), le lit de catalyse comprend au moins un catalyseur choisi parmi les catalyseurs à base de cuivre ou d'un métal de transition de la troisième série, de préférence le platine ou le palladium, déposé sur un support.

- de façon alternative, à l'étape (a), on utilise un lit de catalyse pour convertir au moins une partie de l'oxygène présent dans le flux de gaz et un lit additionnel de catalyse pour convertir au moins un hydrocarbure insaturé présent dans le flux de gaz, lesdits lits de catalyse étant distincts l'un de l'autre et placés dans un ordre quelconque et peuvent fonctionner à des températures différentes.

- il comporte une étape durant laquelle on récupère un flux gazeux contenant essentiellement de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO), la proportion en hydrogène additionnée à la proportion en monoxyde de carbone dans ledit mélange gazeux produit étant supérieur à 70 % de préférence d'au moins 80% en vol.

- le premier lit d'adsorption de l'étape (d) est formé de deux couches d'adsorption contenant chacune au moins un adsorbant distinct de celui de l'autre couche.

- le flux gazeux est soumis à au moins une étape de compression durant laquelle on utilise la chaleur de compression pour réchauffer le flux à purifier, ce qui conduit à diminuer les dimensions du réchauffeur situé en entrée de catalyse.

- le flux gazeux issu de l'une ou l'autre des étapes (a) ou (f) est mis en contact avec un quatrième lit d'adsorption pour éliminer H₂O et/ou CO₂, et/ou subir une étape de lavage pour éliminer le CO₂ qui s'y trouve, en particulier un lavage aux amines. En fait, le but de cette étape supplémentaire est d'éliminer H₂O et/ou CO₂ ou les autres composés qui ont pu se former par catalyse ou qui étaient présents dans le gaz initial d'alimentation, par exemple le méthanol, NH₃, les hydrocarbures à trois atomes de carbone ou plus dans leur chaîne hydrocarbonée (appelés ci-après "C3+"). Le lit d'adsorption contient préférentiellement au moins une alumine activée ou une zéolite. Les étapes d'adsorption sont mises en œuvre selon un cycle de procédé TSA avec température de régénération inférieure ou égale à 250°C.

- les catalyseurs utilisés dans le cadre de l'invention peuvent avoir des tailles ou compositions identiques ou différentes, par exemple des tailles allant de 0.25 à 1 cm.

- les étapes (a) et (f) sont distinctes ou confondues. On entend qu'une étape "distincte" d'une autre "étape, dès lors qu'on utilise un type de catalyseur différent et/ou une température de fonctionnement du réacteur différente, donc un réacteur différent et/ou une pression différente

- le flux gazeux est soumis à au moins une étape de compression en amont de l'étape (a) et dans laquelle la ou partie de la chaleur générée par la compression du flux est utilisée pour atteindre la température souhaitée dans le ou les réacteurs situés en aval. Un appoint en chaleur obtenu au moyen d'un échangeur de chaleur servant à la récupération de chaleur et/ou d'un réchauffeur électrique peut être nécessaire dans certains cas.

L'invention va être mieux comprise grâce à la description qui va suivre faite en références aux Figures 1 et 2 illustratives annexées qui représentent des schémas de fonctionnement d'exemples de mise en œuvre industrielle du procédé de l'invention.

Sur la Figure 1, une source 1 de gaz alimente un premier réacteur 2 d'adsorption en un mélange gazeux H_2/CO à purifier, ledit gaz d'alimentation étant environ à une pression de 20 bars et à une température de 35°C.

Le gaz à purifier passe successivement dans un premier réacteur 2 puis dans un
5 deuxième réacteur 8 où il est débarrassé de tout ou partie des impuretés qu'il contient, en particulier des impuretés oxygène et/ou hydrocarbures insaturés.

Le premier réacteur 2 d'adsorption comprend un premier lit d'adsorption formé de deux couches d'adsorption 3, 4 successives, à savoir :

- une première couche 3 d'adsorption contenant un adsorbant permettant d'éliminer
10 les impuretés HCl et HBr contenues dans le gaz d'alimentation, et
- une deuxième couche d'adsorption 4 contenant un adsorbant permettant d'éliminer les impuretés AsH_3 , H_2S et Hg contenues dans le gaz d'alimentation.

Le gaz pré-purifié dans le premier réacteur 2 est convoyé ensuite jusqu'à une unité de compression 5 où il est comprimé à une pression de 47 bars ; la température du gaz
15 augmentant également du fait de la compression jusqu'à environ 85°C.

Le gaz ainsi comprimé (en 5) est soumis à une première étape de réchauffage au moyen d'un (ou plusieurs) échangeur de chaleur 6 dans lequel a lieu un échange de chaleur à contre-courant avec le gaz purifié, comme expliqué ci-après.

Le gaz sortant de l'échangeur de chaleur 6 est acheminé jusqu'à une unité de
20 réchauffage électrique 7 où il subit une deuxième étape de réchauffage, sa température étant portée ou ajustée entre 120 et 180°C.

Le gaz pré-purifié sortant du réchauffeur électrique 7 alimente ensuite un second réacteur 8 de traitement comprenant successivement, en considérant le sens de progression du flux gazeux, le deuxième lit d'adsorption 9, le deuxième lit de catalyse 10, le troisième lit
25 d'adsorption 11 et le premier lit de catalyse 12 servant à convertir au moins une partie de l'oxygène et les hydrocarbures insaturés présents dans le gaz. Le lit 9 est placé en amont du lit de catalyse 12 et/ou des lits 10 et 11 afin de le ou les protéger.

Par ailleurs, les NO_x éventuellement présents peuvent être éliminés sur un troisième lit de catalyse.

Le gaz ainsi purifié est alors récupéré, soumis à un échange thermique (en 6) avec le gaz pré-purifié comprimé en 5, puis envoyé vers un site 13 d'utilisation, de stockage ou autre.

Le premier lit d'adsorption 3,4 est utilisé pour retenir les composés facilement condensables comprenant notamment les composés du mercure, du soufre, du chlore, de l'arsenic, du sélénium ou du germanium.

Le deuxième lit d'adsorption 9 est destiné à adsorber les métaux carbonyles, tels que $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Le deuxième lit de catalyse 10 est destiné à convertir les composés organo-chlorés, organo-azotés et organo-sulfurés en composés organiques et en composés minéraux polaires.

Le troisième lit d'adsorption 11 est destiné à adsorber au moins les composés minéraux polaires provenant de la réaction du deuxième lit catalytique 10.

Le premier lit de catalyse 12 assure l'élimination des traces d'oxygène et d'hydrocarbures insaturés, tel l'éthylène. Les lits 10 et 11 sont placés en amont du lit de catalyse 12 afin de le protéger. Le lit d'adsorption (11) peut être un lit de catalyse – éventuellement le même que le lit 10- qui sera donc volontairement empoisonné dans certains cas pour préserver le lit 12.

Les NO_x éventuellement présents sont éliminés sur un 3^e lit de catalyse.

On peut également prévoir, en aval du lit de catalyse 12, un quatrième lit d'adsorption permettant d'adsorber au moins les produits issus du deuxième lit catalytique, voire même un cinquième lit d'adsorption ou un autre traitement, tel un lavage aux amines ou analogue, servant à éliminer les impuretés restantes, qui ont été formées durant les réactions de catalyse ou qui étaient présentes dès le départ dans le flux d'entrée mais qui n'ont pas été arrêtées jusque-là, par exemple méthanol, NH_3 et les hydrocarbures C_3+ .

Il est à noter que les lits d'adsorption peuvent être composés de plusieurs adsorbants différents spécifiques de telle ou telle impureté, qui peuvent être mélangés les uns aux autres, ou alors être agencés en couches.

De même, le premier lit de catalyse peut être composé de plusieurs catalyseurs différents, par exemple un catalyseur d'hydrogénation et un catalyseur d'oxydation, ou bien ne comporter qu'un seul catalyseur multi-fonctionnel.

Les catalyseurs utilisés dans chacun des lits catalytiques ont une température de fonctionnement comprise entre 100°C et 200°C environ, une pression de fonctionnement comprise entre 10 et 80 bars environ, et choisis de manière à engendrer un minimum de réactions parasites faisant intervenir H₂ et CO, telles les réactions Fisher-Tropsch et la formation de méthanol.

Les adsorbants en aval du lit de catalyse 12 sont mis en oeuvre selon des cycles TSA (Temperature Swing Adsorption = adsorption à température modulée) avec une température de régénération inférieure ou égale à 250°C et sont choisis, eux aussi, de manière à engendrer minimum de réactions parasites telles les réactions de Fisher-Tropsch, de polymérisation des insaturés et la réaction de Boudouard.

Les adsorbants utilisés dans le cadre de l'invention pour l'adsorption de divers composés gazeux sont par exemple choisis parmi :

- les alumines de type γ ayant une aire massique comprise entre 180 et 400 m²/g,
- les charbons actifs ayant une aire massique comprise entre 700 et 1300 m²/g,
- les gels de silice ayant une aire massique comprise entre 350 et 600 m²/g, et
- les zéolites ayant un rapport Si/Al inférieur à 12 et une taille de pore supérieure à 4 Å ; les cations dits de compensation pouvant être alcalins ou un alcalino-terreux.

Par ailleurs, les catalyseurs couramment utilisés pour les réactions chimiques en phase gazeuse peuvent être formés :

- d'un métal "actif" déposé sur un support, tel que par exemple alumine α , silice, cordiérite, perovskite, hydrotalcite, oxyde de zinc, oxyde de titane, oxyde de cérium, oxyde de manganèse ou leur mélange ou composés définis, ou

- d'un métal "actif" précipité seul ou avec un autre composé pour former un mélange ou bien un composé défini. Par composé défini, on entend une substance constituée d'une seule phase et pouvant donc être considérée comme un corps pur au sens physico-chimique. Le métal "actif" peut être un métal de transition (Pt, Pd, Ru, Rh, Mo, Ni, Fe, Cu, Cr, Co...) ou un lanthanide (Ce, Y, La...).

Les catalyseurs peuvent être additivés d'éléments ou composés ayant un rôle indirect dans le processus catalytique et qui en facilitent le déroulement ou en augmentent la stabilité, la sélectivité ou la productivité.

Un certain nombre de catalyseurs doivent être activés sur site avant utilisation, par exemple, les catalyseurs contenant du cuivre sont livrés sous forme oxydée en CuO , et il faut les réduire in-situ par un chauffage contrôlé dans une atmosphère d'hydrogène dilué dans un gaz neutre, tel que l'azote.

5 D'autres catalyseurs peuvent être utilisés tels quels, comme les catalyseurs au platine.

De même, certains adsorbants peuvent être utilisés tels quels, par exemple les charbons imprégnés au soufre, alors que d'autres doivent être régénérés avant premier usage, telles les alumines ou les zéolites.

10 La forme macroscopique du catalyseur joue un rôle important. En effet, la réaction catalytique comprend trois étapes :

- diffusion des réactants jusqu'aux sites catalytiques,
- réaction chimique sur les sites catalytiques,
- contre-diffusion des produits de la réaction,

15 La vitesse globale de la réaction chimique va dépendre de l'agencement de ces trois mécanismes qui dépendra de la taille et la forme des particules de catalyseur, de leur porosité, de l'état de dispersion des sites catalytiques (en surface ou à cœur).

Par ailleurs, les réactions chimiques pouvant être accompagnées d'adsorption ou de libération de chaleur, il est important d'inclure les transferts de chaleur dans le choix du catalyseur (taille, forme, dispersion des sites actifs en cœur ou en surface), y compris le support (réfractarité, conductibilité thermique).

Des exemples de mise en œuvre de lits de catalyseurs et d'adsorbants que l'on peut utiliser pour purifier un mélange H_2/CO selon l'invention sont donnés ci-après.

25 Le premier lit d'adsorption peut être composé en amont d'un charbon actif chargé en iodure de potassium pour éliminer les composés de mercure, arsenic et soufre, suivi d'un second lit composé d'une alumine activée ou d'un charbon actif imprégnés à la soude ou au carbonate de soude pour éliminer les acides, tels que H_2S , HCl , HBr , HNO_2 , HNO_3 , HCN ... Ce genre d'adsorbants peut être obtenu auprès des sociétés CECA (AC 6% Na_2CO_3 , ACF2, SA 1861), NORIT (RBHG 3 et RGM3) ou PICA.

30 Ainsi, pour retenir le mercure (Hg), on peut utiliser les charbons actifs imprégnés au soufre référencés RBHG 4 chez Norit, SA 1861 chez CECA, SHG chez PICA.

Pour éliminer les composés H_2S , on peut utiliser le charbon actif au chrome-cuivre référencé RGM 3 chez Norit, le charbon actif au fer de chez CECA ou au cuivre de chez PICA, ou encore l'alumine imprégnée à l'oxyde de plomb de chez Procatalyse référencée MEP 191.

5 Pour éliminer les espèces HCl et HBr , on peut utiliser le charbon actif contenant 6% en poids Na_2CO_3 référencé Acticarbone AC40 chez CECA, le charbon actif contenant KOH référencé Picatox KOH chez PICA, ou l'alumine dopée référencée SAS 857 chez Procatalyse.

10 Pour éliminer les composés AsH_3 , on peut utiliser le charbon actif au chrome-cuivre disponible chez Norit sous la référence RCM 3, ou l'alumine à l'oxyde de plomb disponible chez Procatalyse sous la référence MEP 191, ou le charbon actif au fer commercialisé par CECA.

15 Pour éliminer HCN , on peut utiliser les produits des sociétés Norit (RGM 3, charbon actif avec $Cu - Cr$), CECA (charbon actif au fer), PICA (Picatox, charbon actif imprégné $Cu - Ag$).

Comme deuxième lit d'adsorbant, on peut utiliser une alumine Grade A de la société Procatalyse ou un produit équivalent des sociétés La Roche, ALCOA ou ALCAN.

20 Comme deuxième lit de catalyse servant à éliminer les chlorures organique, on peut trouver un oxyde de cuivre et de molybdène déposé sur oxyde de zinc, par exemple le catalyseur G1 de la société Süd-Chemie ou le catalyseur Cu 0860T de chez Engelhard.

Comme troisième lit d'adsorption, on peut utiliser une alumine imprégnée, telle le produit G-92 C de la société Süd-Chemie, ou le produit Acticarbone AC40 6% Na_2CO_3 de la société CECA, ou encore Picatox KOH de la société PICA..

25 Comme premier lit de catalyse, pour éliminer O_2 et les hydrocarbures insaturés, tel l'éthylène (C_2H_4), en les réduisant en H_2O et éthane (C_2H_6), on utilise un catalyseur à base de cuivre déposé sur un support, tel le produit H5451 de la société Degussa ou T-4492 S de la société Süd-Chemie, les catalyseurs référencés Cu-0860, Cu-6300 ou Cu-0330 de la société Engelhard, T4492 de la société Süd-Chemie, ou LK-821-2 de la société Haldor-Topsøe.

Les NOx éventuellement présents peuvent être éliminés sur un troisième lit de catalyse, par exemple les catalyseurs mentionnés ci-dessus ou le catalyseur Pd 4586 de la société Engelhard.

Comme quatrième et cinquième lits d'adsorption, on peut utiliser une alumine activée type grade A de la société Procatalyse ou une alumine équivalente des sociétés La Roche, ALCOA ou ALCAN, puis une zéolite de type 13X de la société UOP, ou 4A, ou 5A de la société UOP. On peut aussi utiliser un lit unique constitué d'une alumine dopée avec un métal alcalin tel que Na₂, ou un lit unique mixte constitué d'un mélange d'alumine et de zéolite.

De façon générale, les différents lits d'adsorption peuvent être contigus, c'est-à-dire des lits juxtaposés, dans le procédé ou être séparés par des étapes de compression ou décompression, réchauffage et/ou refroidissement. Des étapes supplémentaires peuvent aussi être introduites, telles qu'un lavage par absorption.

Les volumes d'adsorbants et catalyseurs sont donnés à titre indicatif car ils dépendent de la concentration des impuretés à éliminer ainsi que des propriétés des produits spécifiques. En règle générale, on peut considérer que pour un cas donné, la quantité d'adsorbant à utiliser est à peu près proportionnelle à la quantité de polluant à éliminer, tandis que la quantité de catalyseur est à peu près proportionnelle au temps de contact ou à l'inverse de la vitesse volumétrique horaire (VVH) qui est le volume de gaz à traiter par heure, rapporté au volume de catalyseur. Le volume du gaz peut être rapporté à la pression d'entrée du réacteur (la VVH dépend alors de la pression), ou bien exprimé dans des conditions définies, à 1 bar et 0°C par exemple (la VVH ne dépend alors pas de la pression) ; il existe une latitude dans le choix des conditions de référence qu'il appartient à chacun de choisir. Le temps de contact et la VVH⁻¹ ne sont qu'approximativement proportionnels car le temps de contact dépend, en plus de la pression, de la température le long de la colonne, de la variation du nombre de moles au cours de la réaction et des pertes de charge. Cependant, pour des conditions réactionnelles données, les deux paramètres peuvent être utilisés au choix.

Un autre paramètre à prendre en compte est la teneur des impuretés à éliminer en sortie des effluents gazeux. Globalement, plus la teneur souhaitée est faible, plus la quantité d'adsorbant ou de catalyseur est importante.

Certaines étapes peuvent être effectuées à des pressions ou températures spécifiques. Ainsi, l'adsorption est menée de préférence en dessous de 80°C, tandis que les réactions catalytiques ont lieu au-dessus de 100°C mais en dessous de 200°C pour éviter ou minimiser les réactions parasites de type Fisher-Tropsch ou similaire.

5 En outre, les différents lits pourront être placés dans plusieurs récipients ou réacteurs de traitement, pour que le gaz passant de l'un à l'autre soit réchauffé ou refroidi, comprimé ou détendu, suivant les conditions optimales de fonctionnement des opérations d'adsorption ou de catalyse.

10 En ce qui concerne l'adsorption, dans certains cas, l'adsorbant fonctionne de manière cyclique, suivant le principe du TSA, par exemple pour l'élimination de l'eau sur alumine ou du CO₂ sur zéolite) et dans d'autres cas, l'adsorbant est à 'charge perdue', c'est-à-dire qu'il est remplacé par un adsorbant frais lorsqu'il arrive à saturation.

15 Certains lits peuvent être constitués d'un même composé, soit pour effectuer deux opérations catalytiques, comme par exemple hydrogéner à la fois l'oxygène et l'éthylène sur catalyseur au palladium, soit pour effectuer deux opérations d'adsorption comme par exemple adsorber CO₂ et H₂O sur un composite alumine/zéolite de type 13X, soit pour effectuer une opération d'adsorption et de catalyse, par exemple la décomposition des organo-chlorés et l'adsorption du HCl résultant, par exemple sur le produit Engelhard référencé 0860T.

20 La Figure 2 représente un schéma simplifié du procédé de la Figure 1 d'un mode de réalisation industriel selon lequel le flux de gaz à traiter contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et au moins une impureté choisie parmi l'oxygène et les hydrocarbures insaturés, est mis en contact avec uniquement un premier lit de catalyse 12 comprenant un catalyseur au cuivre pour convertir, à une température comprise entre 100°C et 200°C et à une pression d'au moins 10 bars, l'oxygène et le ou les hydrocarbures insaturés présent dans le flux de gaz en un ou plusieurs produits de catalyse. Les références
25 données sur la Figure 2 désignent les mêmes éléments que ceux de la Figure 1.

30 Les exemples ci-après visent à illustrer la présente invention en proposant plusieurs dispositions possibles de lits de catalyseurs et d'adsorbants pouvant être mises en œuvre au plan industriel pour traiter un mélange de gaz de type H₂/CO à purifier contenant des impuretés à éliminer.

Dans tous ces exemples, le gaz de départ contient environ 80% en volume de H₂ et de CO, le reste étant constitué par du méthane et les impuretés devant être éliminées.

De plus, les configurations données ci-après sont considérées dans le sens de circulation du gaz dans le ou les réservoirs contenant les différents lits ou produits, c'est-à-dire que le premier adsorbant ou catalyseur est celui situé le plus en amont (côté alimentation en gaz à purifier) et le n^{ième} adsorbant ou catalyseur est celui situé le plus en aval (côté production de gaz purifié).

En outre, dans ces exemples les conditions de pression, débit et température dans les différents lits sont les suivantes :

- 10 - pour le réacteur 2 : 30 000 Nm³/h, 20 barg, 35°C.
 - pour le réacteur 8 : 30 000 Nm³/h, 47 barg, 120 à 180°C.
- où : 1 Nm³ = 1 m³ considéré à 0°C et 1 atm, et 1 barg = 10⁵ Pa.

Exemple 1 : Mélange gazeux H₂/CO avec impuretés variées

15

Dans cet exemple, le gaz à purifier contient, outre les composés H₂ et CO devant être récupérés, les impuretés suivantes à éliminer, à savoir arsenic, composés du mercure, métaux carbonyles, hétéro-atomes organiques, oxygène, hydrocarbures insaturés, eau, méthanol et CO₂.

20 Ce gaz peut être purifié par procédé TSA en mettant en œuvre la succession de lits d'adsorption et de catalyse donnée dans le Tableau 1 suivant.

Tableau 1

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	lit PICATOX CU/AG	5 m ³	Eliminer notamment les composés de l'arsenic
	PICATOX SHG	10 m ³	Eliminer les composés du mercure
Deuxième d'adsorption	lit Alumine de Procatalyse grade A	0.8 m ³	Eliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Engelhard copper catalyst (Cu0860T)	12 m ³	a) Décomposer les hétéro-atomes (Cl, N, S) organiques en captant les composés inorganiques produits b) Hydrogéner l'oxygène et les hydrocarbures insaturés
Troisième d'adsorption	lit Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m ³	Retenir l'eau, le méthanol, NH ₃ et les hydrocarbures en C3 et +
Quatrième d'adsorption	lit Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m ³	Retenir le CO ₂

5 Exemple 2 : Mélange gazeux H₂/CO de l'exemple 1 contenant en plus un composé soufré (COS)

Dans cet exemple 2, la composition du gaz à purifier est globalement identique à celle du gaz de l'exemple 1 mais comprend en plus un produit soufré (COS).

10 Ce gaz peut être purifié en mettant en œuvre la succession de lits d'adsorption et de catalyse donnée dans le Tableau 2 suivant.

Tableau 2

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	PICATOX SHG	10 m ³	Eliminer les composés du mercure
	PICATOX CU/AG	5 m ³	Eliminer notamment les composés de l'arsenic
Deuxième d'adsorption	Charbon actif non imprégné	0.8 m ³	Arrêter le COS
Troisième d'adsorption	Alumine de Procatalyse grade A	0.8 m ³	Eliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Engelhard copper catalyst (Cu0860T)	12 m ³	a) Décomposer les hétéro-atomes (Cl, N, S) organiques en captant les composés inorganiques produits b) Hydrogéner l'oxygène et les hydrocarbures insaturés
Quatrième d'adsorption	Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m ³	Retenir l'eau, le méthanol, NH ₃ et les hydrocarbures en C3 et +
Cinquième d'adsorption	Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m ³	Retenir le CO ₂

Dans ce cas, la présence supplémentaire de COS, oblige à inverser l'ordre des couches du premier lit d'adsorption par rapport à l'exemple 1 et surtout à rajouter un lit de charbon actif non imprégné pour éliminer spécifiquement ces composés soufrés.

Exemple 3 : Mélange gazeux H₂/CO de l'exemple 1 contenant en plus des oxydes d'azote

Dans cet exemple 3, la composition du gaz à purifier est globalement identique à celle du gaz de l'exemple 1 mais comprend en plus des oxydes d'azote (NO_x).

Ce gaz peut être purifié en mettant en œuvre la succession de lits d'adsorption et de catalyse donnée dans le Tableau 3 suivant.

Tableau 3

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	PICATOX CU/AG	5 m ³	Éliminer notamment les composés de l'arsenic
	PICATOX SHG	10 m ³	Éliminer les composés du mercure
Deuxième d'adsorption	Alumine de Procatalyse grade A	0.8 m ³	Éliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Engelhard copper catalyst (Cu0860T)	12 m ³	a) Décomposer les hétéro-atomes (Cl, N, S) organiques en captant les composés inorganiques produits b) Hydrogéner l'oxygène et les hydrocarbures insaturés
Deuxième lit de catalyse	Catalyseur Engelhard au palladium	3 m ³	Hydrogéner les oxydes d'azote
Troisième d'adsorption	Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m ³	Retenir l'eau, le méthanol, NH ₃ et les hydrocarbures en C3 et +
Quatrième d'adsorption	Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m ³	Retenir le CO ₂

Dans ce cas, la présence supplémentaire de NO_x, oblige à rajouter un second lit de catalyse pour éliminer spécifiquement ces composés NO_x.

Exemple 4 : Mélange gazeux H₂/CO de l'exemple 1 contenant en plus un composé soufré (COS) et des oxydes d'azote

Dans cet exemple 4, la composition du gaz à purifier est globalement identique à celle du gaz de l'exemple 1 mais comprend en plus un composé soufré (COS) comme dans l'exemple 2 et des oxydes d'azote (NOx) comme dans l'exemple 3.

Ce gaz peut être purifié en mettant en œuvre la succession de lits d'adsorption et de catalyse donnée dans les Tableaux 4 ou 5 suivants.

Tableau 4

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	PICATOX SHG	10 m ³	Eliminer les composés du mercure
	PICATOX CU/AG	5 m ³	Eliminer notamment les composés de l'arsenic
Deuxième d'adsorption	lit Charbon actif non imprégné	0.8 m ³	Arrêter le COS
Troisième d'adsorption	lit Alumine de Procatalyse grade A	0.8 m ³	Eliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Engelhard copper catalyst (Cu0860T)	12 m ³	a) Décomposer les hétéro-atomes (Cl, N, S) organiques en captant les composés inorganiques produits b) Hydrogéner l'oxygène et les hydrocarbures insaturés
Deuxième lit de catalyse	Catalyseur Engelhard au palladium	3 m ³	Hydrogéner les oxydes d'azote
Quatrième d'adsorption	lit Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m ³	Retenir l'eau, le méthanol, NH ₃ et les hydrocarbures en C3 et +
Cinquième d'adsorption	lit Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m ³	Retenir le CO ₂

Dans ce cas, la présence supplémentaire de COS, oblige à inverser l'ordre des couches du premier lit d'adsorption par rapport à l'exemple 1 et à rajouter un lit de charbon

actif non imprégné, comme dans l'exemple 2, alors que la présence de NO_x oblige à rajouter un lit de catalyseur supplémentaire, comme dans l'exemple 3.

Toutefois, si l'on souhaite utiliser davantage de catalyseurs, on aura alors recours par exemple à la configuration donnée dans le Tableau 5 suivant.

5

Tableau 5

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	PICATOX SHG	10 m ³	Eliminer les composés du mercure
	PICATOX CU/AG	5 m ³	Eliminer notamment les composés de l'arsenic
Deuxième d'adsorption	lit Charbon actif non imprégné	0.8 m ³	Arrêter le COS
Troisième d'adsorption	lit Alumine de Procatalyse grade A	1.8 m ³	Eliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Süd-Chemie catalyseur G1	6 m ³	Convertir les organo-chlorés en chlore inorganique
Quatrième d'adsorption	lit Süd-Chemie adsorbant G-92 C	4 m ³	Adsorber HCl
Deuxième lit de catalyse	Süd-Chemie G-133	6 m ³	Hydrogéner O ₂ et C ₂ H ₄
Troisième lit de catalyse	Catalyseur Engelhard au palladium	3 m ³	Hydrogéner les oxydes d'azote
Cinquième d'adsorption	lit Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m ³	Retenir l'eau, le méthanol, NH ₃ et les hydrocarbures en C3 et +
Sixième d'adsorption	lit Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m ³	Retenir le CO ₂

Revendications

1. Procédé de purification d'un flux de gaz contenant au moins de l'hydrogène (H₂),
5 du monoxyde de carbone (CO), au moins un métal carbonyle et au moins une impureté choisie parmi l'oxygène (O₂) et les hydrocarbures insaturés, dans lequel :

(a) on met en contact le flux gazeux avec un premier lit de catalyse (12) comprenant au moins un catalyseur contenant du cuivre pour convertir, à une température comprise entre 100°C et 200°C et à une pression d'au moins 10 bars, au moins une partie de
10 l'oxygène et/ou au moins un hydrocarbure insaturé présent dans le flux de gaz en un ou plusieurs produits de catalyse, et

(e) on met en contact ledit flux gazeux avec un deuxième lit d'adsorption (9) pour adsorber au moins un métal carbonyle.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température est comprise entre 120°C et 180°C et/ou la pression comprise entre 10 et 80 bars, de préférence de l'ordre de 20 à 50 bars.

20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la vitesse volume horaire est comprise entre 1000 et 10 000 Nm³/h/m³, de préférence entre 1000 et 6000 Nm³/h/m³.

25 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le flux gazeux contient, en outre, un ou plusieurs composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-chloré, et en ce que :

(b) on met en contact le flux gazeux avec un deuxième lit de catalyse (10) pour convertir au moins une partie des composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-chlorés en composés organiques et en composés minéraux polaires, et

(c) on met en contact le flux gazeux avec un troisième lit d'adsorption (11) pour
30 adsorber au moins une partie des composés minéraux produits à l'étape (b).

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le flux gazeux contient, en outre, des impuretés HCN et/ou au moins un composé d'un élément choisi dans le groupe formé par le mercure, le soufre, le chlore, l'arsenic, le sélénium, le brome et le germanium, et en ce que :

5 (d) on met en contact ledit flux gazeux avec un premier lit d'adsorption (3, 4) pour adsorber au moins une partie des impuretés HCN et/ou au moins un composé d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par le mercure, le soufre, le chlore, l'arsenic, le sélénium, le brome et le germanium.

10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le flux gazeux contient, en outre, au moins un oxyde d'azote (NOx), et en ce que :

(f) on met en contact ledit flux gazeux avec un troisième lit de catalyse pour convertir au moins un oxyde d'azote présent dans le flux de gaz.

15 7. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 6, caractérisé en ce que les étapes (a) et (f) sont distinctes.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 6, caractérisé en ce que les étapes (a) et (f) sont confondues.

20 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'à l'étape (a), on convertit au moins une partie de l'oxygène et/ou au moins un hydrocarbure insaturé en produits de catalyse choisis parmi la vapeur d'eau (H₂O), le gaz carbonique (CO₂) et/ou les alcanes.

25 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé que le flux gazeux à séparer contient de 10 % en volume à 90 % en vol. de H₂, de 10 % en volume à 90 % en vol. de CO et éventuellement du méthane.

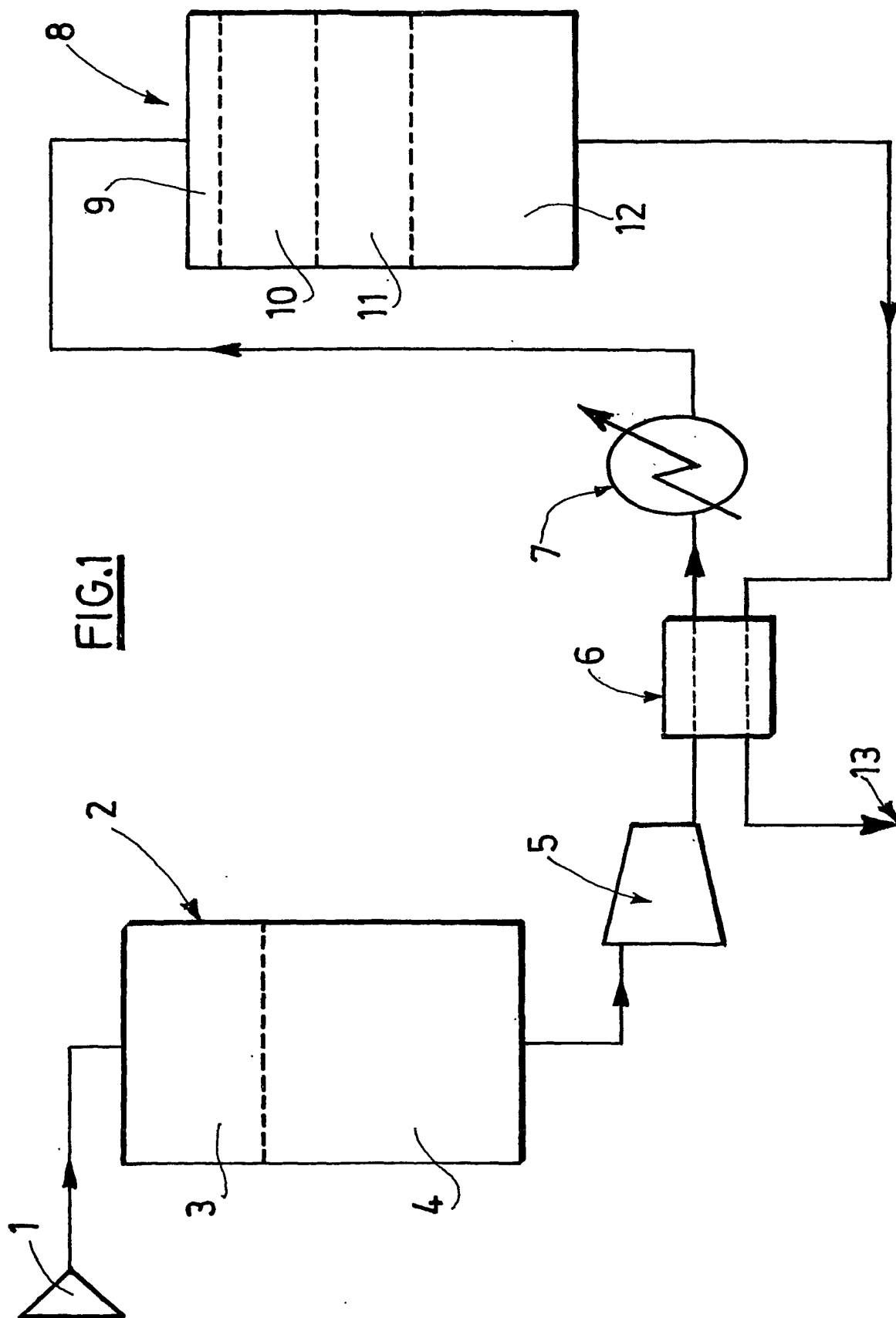
30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé que le flux gazeux issu de l'une ou l'autre des étapes (a) ou (f) est mis en contact avec un quatrième lit

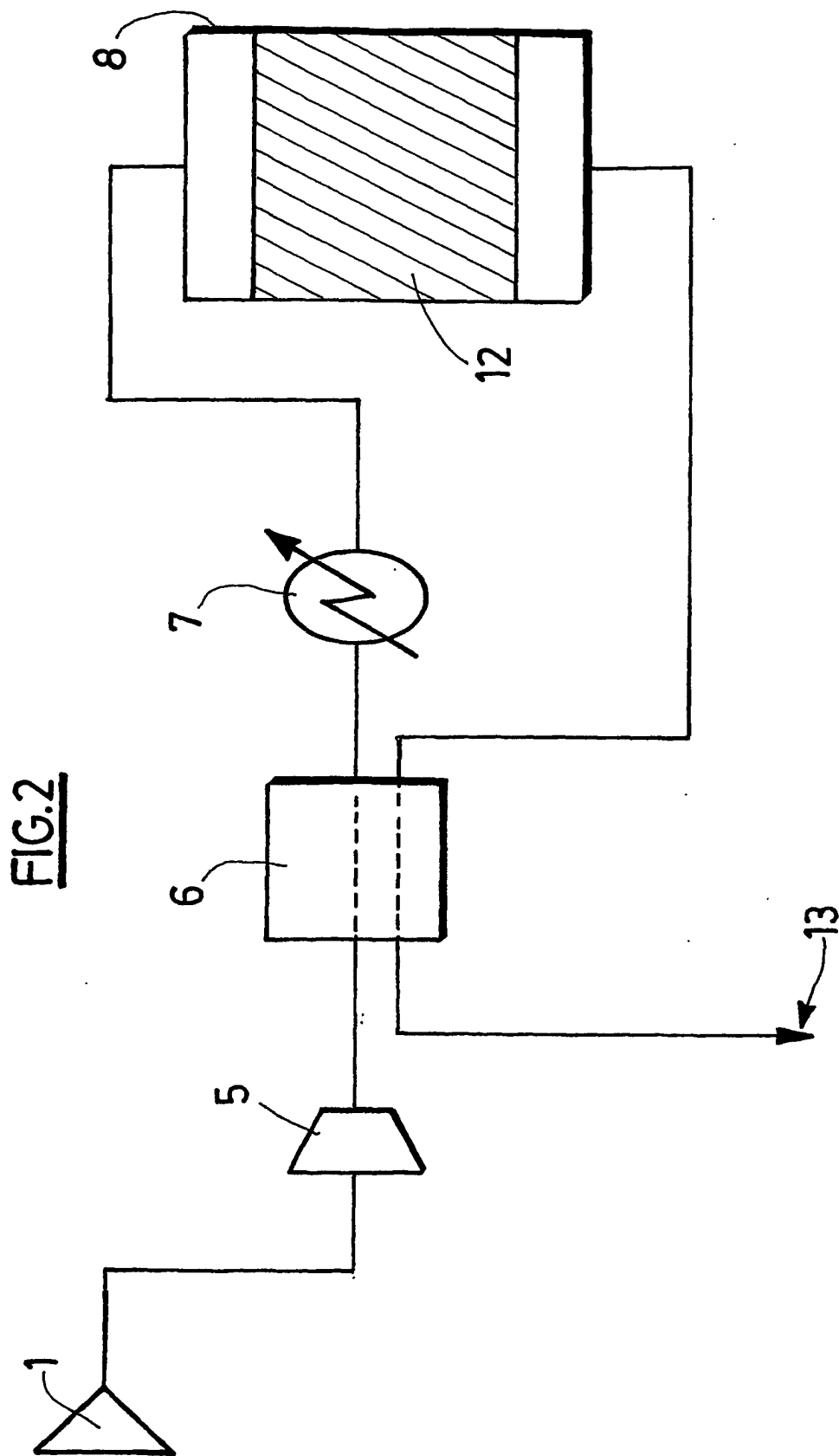
d'adsorption pour éliminer H₂O et/ou CO₂ et/ou éventuellement CH₃OH et/ou des hydrocarbures formés lors des passages sur les lits de catalyse, et/ou subir une étape de lavage pour éliminer le CO₂ et/ou le méthanol qui s'y trouve, en particulier un lavage aux amines.

5

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé que le flux gazeux est soumis à au moins une étape de compression (5) en amont de l'étape (a) et dans laquelle la ou partie de la chaleur générée par la compression du flux est utilisée pour atteindre la température souhaitée.

10





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B3/56 B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	US 4 034 062 A (KRUEGER BRUNO O) 5 July 1977 (1977-07-05) claims 1,3,7,9,10 column 1, line 5 - line 8 column 1, line 60 - column 2, line 2 -----	1-12
Y	US 6 165 428 A (GEUS JOHN WILHELM ET AL) 26 December 2000 (2000-12-26) column 1, line 4 - line 6 -----	1-12
A	DE 26 55 185 A (CONOCO METHANATION CO) 23 June 1977 (1977-06-23) claims 1,3 -----	4
A	US 3 116 970 A (HEINRICH KLEEMANN ET AL) 7 January 1964 (1964-01-07) the whole document ----- -/--	4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2004

Date of mailing of the international search report

30/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engelen, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001448

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 6 551 566 B1 (GROVER BHADRA S ET AL) 22 April 2003 (2003-04-22) example 2 column 12, line 33 - line 36; tables 4,5 claim 1 -----	4
A	US 6 107 353 A (KOVEAL RUSSELL J ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) claims 1-3,9 -----	5
A	EP 1 020 419 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 19 July 2000 (2000-07-19) claim 1 -----	5
A	US 5 500 035 A (ZARCHY ANDREW S ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) claims 1,6 -----	5
A	US 3 024 868 A (MILTON ROBERT M) 13 March 1962 (1962-03-13) claim 6 -----	5
A	DE 24 33 479 A (HITACHI SHIPBUILDING ENG CO) 29 January 1976 (1976-01-29) claim 1 -----	6
A	FR 2 794 993 A (AIR LIQUIDE) 22 December 2000 (2000-12-22) claims 16,17 page 1, line 10 - line 19 -----	11
A	GB 1 534 667 A (BERGWERKSVERBAND GMBH) 6 December 1978 (1978-12-06) the whole document -----	1,4,5,7, 8,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001448

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4034062	A	05-07-1977	NONE
US 6165428	A	26-12-2000	AT 267641 T 15-06-2004 DE 69917641 D1 01-07-2004 WO 0002644 A1 20-01-2000 EP 1094881 A1 02-05-2001 JP 2002520423 T 09-07-2002 ZA 200100640 A 23-01-2002
DE 2655185	A	23-06-1977	AU 503553 B2 06-09-1979 AU 1980876 A 08-06-1978 BR 7608137 A 22-11-1977 CA 1071872 A1 19-02-1980 DE 2655185 A1 23-06-1977 US 4175928 A 27-11-1979 ZA 7606944 A 26-10-1977
US 3116970	A	07-01-1964	DE 1277817 B 19-09-1968 DE 1494797 A1 26-02-1970 GB 903612 A 15-08-1962 NL 253839 A US 3189406 A 15-06-1965
US 6551566	B1	22-04-2003	AU 1463002 A 22-04-2002 EP 1332108 A2 06-08-2003 JP 2004513860 T 13-05-2004 WO 0230812 A2 18-04-2002 US 2003152504 A1 14-08-2003
US 6107353	A	22-08-2000	US 6284807 B1 04-09-2001 AU 707647 B2 15-07-1999 AU 6190896 A 13-02-1997 CA 2181729 A1 09-02-1997 DE 69607423 D1 04-05-2000 DE 69607423 T2 03-08-2000 EP 0757969 A1 12-02-1997 US 6063349 A 16-05-2000 AU 715793 B2 10-02-2000 AU 2810097 A 12-11-1997 CA 2250803 A1 30-10-1997 DE 69713622 D1 01-08-2002 DE 69713622 T2 31-10-2002 EP 0958237 A1 24-11-1999 JP 2000509007 T 18-07-2000 NO 984898 A 14-12-1998 WO 9739979 A1 30-10-1997 US 5968465 A 19-10-1999
EP 1020419	A	19-07-2000	DE 19901309 A1 20-07-2000 DE 59906762 D1 02-10-2003 EP 1020419 A1 19-07-2000 ES 2205674 T3 01-05-2004
US 5500035	A	19-03-1996	US 5376164 A 27-12-1994
US 3024868	A	13-03-1962	GB 955724 A 22-04-1964 NL 127140 C NL 258555 A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001448

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2433479	A	29-01-1976	DE 2433479 A1	29-01-1976
FR 2794993	A	22-12-2000	FR 2794993 A1	22-12-2000
GB 1534667	A	06-12-1978	DE 2633768 A1	02-02-1978
			DE 2650381 A1	11-05-1978
			BE 857263 A1	14-11-1977
			FR 2359788 A1	24-02-1978
			IT 1079400 B	08-05-1985
			JP 1160547 C	10-08-1983
			JP 53058991 A	27-05-1978
			JP 57054442 B	18-11-1982
			NL 7708373 A ,B,	31-01-1978
			ZA 7704564 A	28-06-1978

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/001448

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C01B3/56 B01D53/86		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C01B B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
Y	US 4 034 062 A (KRUEGER BRUNO O) 5 juillet 1977 (1977-07-05) revendications 1,3,7,9,10 colonne 1, ligne 5 - ligne 8 colonne 1, ligne 60 - colonne 2, ligne 2 -----	1-12
Y	US 6 165 428 A (GEUS JOHN WILHELM ET AL) 26 décembre 2000 (2000-12-26) colonne 1, ligne 4 - ligne 6 -----	1-12
A	DE 26 55 185 A (CONOCO METHANATION CO) 23 juin 1977 (1977-06-23) revendications 1,3 -----	4
A	US 3 116 970 A (HEINRICH KLEEMANN ET AL) 7 janvier 1964 (1964-01-07) le document en entier -----	4
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*G* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">22 novembre 2004</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">30/11/2004</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Engelen, K</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/001448

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	US 6 551 566 B1 (GROVER BHADRA S ET AL) 22 avril 2003 (2003-04-22) exemple 2 colonne 12, ligne 33 - ligne 36; tableaux 4,5 revendication 1 -----	4
A	US 6 107 353 A (KOVEAL RUSSELL J ET AL) 22 août 2000 (2000-08-22) revendications 1-3,9 -----	5
A	EP 1 020 419 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 19 juillet 2000 (2000-07-19) revendication 1 -----	5
A	US 5 500 035 A (ZARCHY ANDREW S ET AL) 19 mars 1996 (1996-03-19) revendications 1,6 -----	5
A	US 3 024 868 A (MILTON ROBERT M) 13 mars 1962 (1962-03-13) revendication 6 -----	5
A	DE 24 33 479 A (HITACHI SHIPBUILDING ENG CO) 29 janvier 1976 (1976-01-29) revendication 1 -----	6
A	FR 2 794 993 A (AIR LIQUIDE) 22 décembre 2000 (2000-12-22) revendications 16,17 page 1, ligne 10 - ligne 19 -----	11
A	GB 1 534 667 A (BERGWERKSVERBAND GMBH) 6 décembre 1978 (1978-12-06) le document en entier -----	1,4,5,7, 8,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/001448

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4034062	A	05-07-1977	AUCUN	
US 6165428	A	26-12-2000	AT 267641 T DE 69917641 D1 WO 0002644 A1 EP 1094881 A1 JP 2002520423 T ZA 200100640 A	15-06-2004 01-07-2004 20-01-2000 02-05-2001 09-07-2002 23-01-2002
DE 2655185	A	23-06-1977	AU 503553 B2 AU 1980876 A BR 7608137 A CA 1071872 A1 DE 2655185 A1 US 4175928 A ZA 7606944 A	06-09-1979 08-06-1978 22-11-1977 19-02-1980 23-06-1977 27-11-1979 26-10-1977
US 3116970	A	07-01-1964	DE 1277817 B DE 1494797 A1 GB 903612 A NL 253839 A US 3189406 A	19-09-1968 26-02-1970 15-08-1962 15-06-1965
US 6551566	B1	22-04-2003	AU 1463002 A EP 1332108 A2 JP 2004513860 T WO 0230812 A2 US 2003152504 A1	22-04-2002 06-08-2003 13-05-2004 18-04-2002 14-08-2003
US 6107353	A	22-08-2000	US 6284807 B1 AU 707647 B2 AU 6190896 A CA 2181729 A1 DE 69607423 D1 DE 69607423 T2 EP 0757969 A1 US 6063349 A AU 715793 B2 AU 2810097 A CA 2250803 A1 DE 69713622 D1 DE 69713622 T2 EP 0958237 A1 JP 2000509007 T NO 984898 A WO 9739979 A1 US 5968465 A	04-09-2001 15-07-1999 13-02-1997 09-02-1997 04-05-2000 03-08-2000 12-02-1997 16-05-2000 10-02-2000 12-11-1997 30-10-1997 01-08-2002 31-10-2002 24-11-1999 18-07-2000 14-12-1998 30-10-1997 19-10-1999
EP 1020419	A	19-07-2000	DE 19901309 A1 DE 59906762 D1 EP 1020419 A1 ES 2205674 T3	20-07-2000 02-10-2003 19-07-2000 01-05-2004
US 5500035	A	19-03-1996	US 5376164 A	27-12-1994
US 3024868	A	13-03-1962	GB 955724 A NL 127140 C NL 258555 A	22-04-1964

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/001448

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2433479	A	29-01-1976	DE 2433479 A1	29-01-1976
FR 2794993	A	22-12-2000	FR 2794993 A1	22-12-2000
GB 1534667	A	06-12-1978	DE 2633768 A1	02-02-1978
			DE 2650381 A1	11-05-1978
			BE 857263 A1	14-11-1977
			FR 2359788 A1	24-02-1978
			IT 1079400 B	08-05-1985
			JP 1160547 C	10-08-1983
			JP 53058991 A	27-05-1978
			JP 57054442 B	18-11-1982
			NL 7708373 A ,B,	31-01-1978
			ZA 7704564 A	28-06-1978